

MA



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 196 30 149 C 2**

⑥ Int. Cl. 7:
C 23 C 30/00
C 23 C 14/06
F 16 C 33/12

⑦ Aktenzeichen: 196 30 149.1-45
② Anmeldetag: 25. 7. 1996
④ Offenlegungstag: 30. 1. 1997
③ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 11. 2001

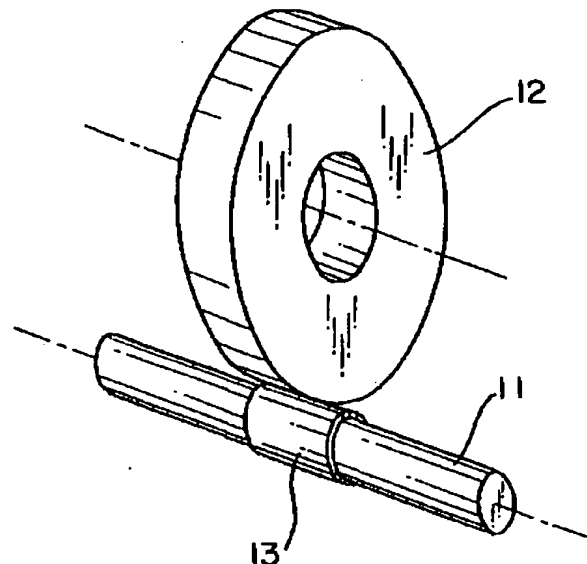
DE 196 30 149 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Unionspriorität:
P 208535/95 25. 07. 1995 JP
⑬ Patentinhaber:
Kabushiki Kaisha Riken, Tokio/Tokyo, JP
⑭ Vertreter:
WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising

⑰ Erfinder:
Komuro, Toshiro, Kashiwazaki, Niigata, JP
⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 44 40 051 C1
DE 41 12 422 A1
EP 05 92 310 A1
Patent Abstracts of JP, c-456, 1987, Vol.11,
No.349, JP 62-120471;

⑭ Gleitbauteil und dessen Verwendung als Kolbenring
⑮ Gleitbauteil, umfassend
eine Schicht mit einer Zusammensetzung aus metalli-
schem Chrom und Chromnitrid, welches aus CrN oder
Cr₂N und einer Mischung daraus zusammengesetzt ist,
und
ein Substrat, welches mit der Schicht beschichtet ist,
wobei das metallische Chrom in der Schicht verteilt ist
und eine Größe von 0,2 bis 5 µm aufweist, und der Anteil
des metallischen Chroms an der Gesamtfläche 1 bis 20%
beträgt.



DE 196 30 149 C 2

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine Gleitstruktur bzw. ein Gleitbauteil, welche bzw. welches eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Festfressen aufweist und einen Film bzw. eine Schicht aus Chromnitrid besitzt, in welchem CrN und Cr₂N die Hauptbestandteile sind, ebenso wie die Verwendung dieser Gleitstruktur bzw. dieses Gleitbauteils als einen Kolbenring.

[0002] Gleitbauteile auf welchen mittels einer Oberflächenbehandlung eine Schicht ausgebildet wird, welche ausgezeichnete Gleiteigenschaften aufweist, finden dort ihre Verwendung, wo Teile gegeneinander reiben, wie in Teilen von Automotormotoren und Teilen verschiedenartiger Maschinen. Die bisher verwendeten Verfahren zur Oberflächenbehandlung schließen Nitrieren, Verchromen und Molybdän-Flammspritzen ein.

[0003] Die zunehmend härter werdenden Bedingungen, unter welchen Gleitbauteile in den letzten Jahren verwendet wurden, wurden von der Nachfrage nach Teilen mit verbesserten Gleitcharakteristiken begleitet. Es sind Situationen aufgetreten, in welchen diese Nachfrage durch herkömmliche Oberflächenbehandlungen nicht länger befriedigt werden kann, und aus diesem Grund besteht eine größere Notwendigkeit für Schichten, welche eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Abrieb und Festfressen aufweisen.

[0004] Bei der Bemühung diese Anforderungen zu erfüllen, wurde kürzlich vorgeschlagen, die Gleitoberfläche eines Gleitbauteils mit einer Schicht aus einem Metallnitrid oder Metallocarbid mittels PVD (physikalisches Aufdampfen) zu bedecken.

[0005] Eine PVD-Schicht wie Titanitrid (TiN), Titancarbid (TiC) und Chromnitrid (CrN) zeigt eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Abrieb und Festfressen. Unter diesen haben insbesondere Titanitrid und Chromnitrid die Aufmerksamkeit für eine Verwendung als praktikable Schichten auf sich gezogen, und solche Schichten werden in einigen Maschinen und Maschinenteilen verwendet.

[0006] Jedoch werden die Bedingungen, unter welchen solche Teile verwendet werden, zunehmend rauher, und der Stand der Technik ist derart, daß sogar Titanitrid und Chromnitrid nicht mehr die notwendigen Gleitcharakteristiken aufweisen. Es treten besonders harte Gleitbedingungen auf, wenn eine Gleitbewegung von einer zur Gleitoberfläche senkrechten oszillierenden Bewegung begleitet ist, wodurch bewirkt wird, daß die kontaktierenden Oberflächen sich trennen, oder wenn sich während der Gleitbewegung die Belastung in der senkrechten Richtung ändert. Unter rauen Bedingungen wie diesen, können harte Schichten, wie typischerweise eine durch Ionenplattieren erhaltene Schicht aus Chromnitrid, abblättern und sich abschälen, wodurch die Nutzungsdauer des Gleitbauteils verkürzt wird. Ein ähnliches Abblättern und Abschälen von harten Schichten wird sogar unter harten Schmierbedingungen beobachtet, so wenn es für einen Schmierfilm schwierig ist, sich aufgrund erhöhter Temperaturen oder gesteigerter Kontaktlast auf Gleitbereichen auszubilden. Es besteht folglich eine Nachfrage nach einem mit einer keramischen Beschichtungsschicht bedeckten Gleitbauteil, welches eine Beständigkeit gegenüber Abblättern und eine Beständigkeit gegenüber Abschälen aufweist, welche gegenüber, durch herkömmliche Oberflächenbehandlungen erhaltene Schichten verbessert sind.

[0007] JP 62-120471 A offenbart einen Kolbenring, der zur Erhöhung der Beständigkeit gegen Abnutzung und Festfressen an der oberen, unteren und Innenoberfläche nitriergelärtet ist und an der Außenoberfläche eine Verbundschicht aufweist, die aus einer Mischphase besteht, in der Chrom und Chromnitrid gleichmäßig verteilt sind.

[0008] EP 592 310 A1 offenbart eine Gleitschicht für rotierend gelagerte Bauteile, die einen geringen Reibungskoeffizienten und eine gute Haftung auf dem Bauteil besitzt. Die Gleitschicht besteht aus einer NiMo-Matrix mit darin eingebetteten Cr₃C₂-Körnern. Diese Cr₃C₂-Körner besitzen zu 90% eine Größe von 10 bis 30 µm und verleihen der relativ weichen Gleitschicht die notwendige Härte. Zusätzlich sind an der Oberfläche der Gleitschicht noch Cr₃C₂-Körner im Submikronbereich vorgesehen, um eine Trockenschmierung sicherzustellen.

[0009] DE 41 12 422 A1 offenbart einen auf einem Trägermaterial ausgebildeten abriebfesten Überzug, der ein Chromnitrid enthält. Die Stickstoffkonzentration des Überzugs nimmt von der Grenzfläche zwischen dem Trägermaterial und dem Überzug in Richtung auf die äußere Oberfläche kontinuierlich zu.

[0010] DE 44 40 051 C1, die nach dem Prioritätstag dieser Anmeldung veröffentlicht wurde, offenbart eine verschleißbeständige Beschichtung, die auf der Oberfläche eines Substrats vorgesehen ist und eine Zusammensetzung aus Chrom und Stickstoff enthält, die in demjenigen Bereich der Beschichtung, der die Oberfläche des Substrats berührt, Chromnitrid ist. Der Chromanteil dieser Beschichtung nimmt von der Oberfläche des Substrats zur Oberfläche der Beschichtung hin kontinuierlich zu.

[0011] Es ist folglich eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein mit einer Chromnitridschicht beschichtetes Gleitbauteil zur Verfügung zu stellen, welches sowohl eine zufriedenstellende Beständigkeit gegenüber Festfressen als auch gegenüber Abrieb aufweist, wobei die Beschichtungsschicht sogar unter harten Einsatzbedingungen nicht abblättert oder sich abschält.

[0012] Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 3.

[0013] Die Erfinder haben im Hinblick auf die Lösung der vorhergenannten Probleme ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt und haben die vorliegende Erfindung durch die Entdeckung vervollständigt, daß ein Gleitbauteil, welches eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Abrieb und Festfressen besitzt und welches nicht leicht abblättert oder sich abschält, erhalten wird, indem eine Gasphase aus vermischem Chrom und Stickstoff mittels des PVD-Verfahrens in Kontakt mit einem Substrat gebracht wird, um eine Verbundschicht, deren Hauptphasen CrN und Cr₂N sind, und in welchem die metallische Chromstruktur verteilt ist bzw. diesen durchsetzt, an der Oberfläche des Substrats auszubilden, wobei zu diesem Zeitpunkt die Größe des verteilten, metallischen Chroms auf 0,2-5 µm und das Flächenverhältnis auf 1-20% eingestellt ist, was den prozentualen Anteil der Gesamtfläche der Schicht angibt, der durch das metallische Chrom besetzt ist bzw. von ihr beansprucht wird.

[0014] Insbesondere ist das Gleitbauteil der vorliegenden Erfindung durch die Bildung einer Chromnitridverbundschicht gekennzeichnet, deren Hauptbestandteile CrN und Cr₂N sind, und in welcher metallisches Chrom verteilt ist, wobei die Größe und das Flächenverhältnis der metallischen Chromstruktur zum Zeitpunkt der Schichtbildung festgelegt ist.

[0015] Aufgrund der Tatsache, daß das weiche metallische Chrom gleichmäßig in der Schicht aus Chromnitrid verteilt ist, besitzt die Schicht des Gleitbauteils der vorliegenden Erfindung eine Zähigkeit, welche gegenüber der einer Schicht verbessert ist, welche lediglich aus Chromnitrid mit einer hohen Härte besteht.

[0016] Zur Ausbildung der Schicht, in welcher die metallische Chromstruktur in der Chromnitridstruktur verteilt ist, wird zum Verdampfen des metallischen Chroms ein Ionenplattierungsverfahren verwendet, welches mit einer Vielzahl an Quellen ausgestattet ist. Durch Anpassen des Partialdruckes des Reaktionsgases und Einstellen der Abstände zwischen dem zu behandelnden Werkstück und jeder der metallischen Chromverdampfungsquellen wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem verdampften Chrom und dem Reaktionsgas gesteuert, um die eigentliche Schicht auszubilden. Durch Anpassen des Partialdruckes des Reaktionsstickstoffgases, der Abstände zwischen den metallischen Chromverdampfungsquellen und dem behandelten Werkstück und des Lichtbogenstromverhältnisses, ist es möglich, sowohl die Menge und Größe des metallischen Chroms in der Schicht, als auch die Zusammensetzung des Chromnitrids einzustellen.

[0017] Die Größe des metallischen Chroms ist auf 0,2~0,25 µm begrenzt, und deren Flächenverhältnis ist auf 1~20% begrenzt. Wenn die Größe des metallischen Chroms weniger als 0,2 µm beträgt, oder das Flächenverhältnis weniger als 1% beträgt, sind die Auswirkungen des metallischen Chroms nicht besonders hervorragend, und es wird hinsichtlich der Beständigkeit gegen Abblättern oder der Beständigkeit gegen Abschälen keine Verbesserung beobachtet. Wenn ferner die Größe des metallischen Chroms größer als 5 µm ist, liegt die metallische Chromstruktur teilweise an der Oberfläche offen, und die Scheuerfestigkeit verschlechtert sich gegenüber der Struktur, welche allein aus Chromnitrid besteht. Wenn das Flächenverhältnis größer als 20% ist, nimmt die Schichthärte ab, und die erhaltene Scheuerfestigkeit und Abriebfestigkeit verschlechtert sich gegenüber der Struktur, welche allein aus Chromnitrid besteht.

[0018] Die Gesamtdicke der Schicht ist vorzugsweise 1~80 µm, insbesondere 20~60 µm. Wenn die Schichtdicke weniger als 1 µm beträgt, wird die Lebensdauer der Schicht durch Abnutzung verkürzt. Wenn die Gesamtschichtdicke 60 µm übersteigt, löst sich andererseits die Schicht ab oder bricht, und die Haftung an dem Substrat nimmt ab. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es nicht wünschenswert, die Schicht dicker als notwendig zu machen.

[0019] Abhängig von der speziellen Anwendung wird das mit der Schicht beschichtete Substrat aus Eisenmaterialien, Aluminiummaterialien oder Titanmaterialien ausgewählt. Das unten ausführlich beschriebene PVD-Verfahren ähnelt solchen, wie sie bei niedrigeren Temperaturen, als wie die in Verfahren wie CVD (chemisches Abscheiden aus der Gasphase) verwendeten, durchgeführt werden. Da jedoch die Wärmezufuhr aufgrund des Phänomens des Verdampfens unvermeidbar ist, wird es bevorzugt, daß, falls möglich, wärmebeständige Eisen- oder Titanmaterialien als das Substrat verwendet werden.

[0020] Das Vorausgegangene betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer Chromnitridschicht mit einer verteilten metallischen Chromstruktur auf einem Substrat. Es ist jedoch gemäß der Erfindung ebenfalls zulässig, zwischen dem Film und dem Substrat eine Primärbeschichtung einzufügen. Wenn vor dem Einleiten des Stickstoffgases während des oben beschriebenen Verfahrens zur Ausbildung der Schicht ein Ionenplattieren durchgeführt wird, wird auf dem Substrat eine Primärbeschichtung aus Chrommetall ausgebildet werden. Da die Primärbeschichtung aus Chrommetall einen Wärmeausdehnungskoeffizienten nahe dem des Substrates besitzt und gegenüber den Auswirkungen einer thermischen Beanspruchung nicht empfindlich ist, zeigt die Primärbeschichtung eine ausgezeichnete Haftung und Flexibilität. Es wird bevorzugt, daß die Primärbeschichtung aus Chrommetall in einer Dicke von 0,1~2 µm ausgebildet wird. Eine Primärbeschichtung mit einer Dicke von weniger als 0,1 µm wird kaum eine Verbesserung hinsichtlich der Haftung aufweisen. Eine Steigerung der Dicke auf mehr als 2 µm stellt keine angemessene Verbesserung der Haftung zur Verfügung und ist hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit nachteilig.

[0021] Das Ausbilden einer Primärbeschichtung mit hervorragender Haftung und Flexibilität zwischen der Schicht und dem Substrat in der oben beschriebenen Weise hat den Effekt, daß das Abschälen der Schicht verhindert wird.

[0022] Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aufgrund der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen sowie anhand der Zeichnungen, in welchen die Bezugszeichen durch alle Zeichnungen hindurch dieselben oder ähnliche Teile bezeichnen.

[0023] Es zeigt:

[0024] Fig. 1 eine schematische Ansicht, welche den Aufbau einer Ionenplattierungsvorrichtung veranschaulicht;

[0025] Fig. 2 eine Seitenansicht, teilweise im Aufriß, welche ein Ultrahochdruck-Abnutzungsprüfgerät veranschaulicht;

[0026] Fig. 3 eine Schnittansicht entlang der Linie A-A von Fig. 2; und

[0027] Fig. 4 eine perspektivische Ansicht zur Beschreibung der wesentlichen Bauteile eines Wälz-Dauerfestigkeitsprüfgeräts.

[0028] Es wird nun ausführlich eine spezifische Ausführungsform der Erfindung beschrieben.

[0029] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Mischung aus Chrom und Stickstoff in der Gasphase mittels des PVD-Verfahrens in Kontakt mit einem Substrat gebracht. Das PVD-Verfahren ist eine Methode zur Ausbildung einer Schicht und kann grundsätzlich in drei Verfahren unterteilt werden, nämlich Abscheiden aus der Gasphase, Sputtern und Ionenplattieren.

[0030] In der vorliegenden Erfindung ist das am meisten bevorzugte Verfahren das Reaktions-Ionenplattieren, in welchem Chromdampf mit Stickstoff umgesetzt wird, um auf dem Substrat eine Schicht aus Chromnitrid abzuscheiden.

[0031] Der Chromdampf wird erhalten, indem Chrom mit einem Hochenergiestrahl wie einem Elektronenstrahl aus einer IICD-Kanone bestrahlt wird, um das Chrom zu verdampfen. Chromdampf kann ebenfalls durch Emittieren von Chromteilchen aus einer Kathode erhalten werden, wie es im Anodenlichtbogenplasma-Ionenplattieren oder Sputtern durchgeführt wird.

[0032] Wenn in einer Gasphase, in welcher Stickstoff mit Chromdampf vermischt ist, ein Plasma erzeugt wird, wird das Chrom ionisiert und bildet Bindungen mit den Nitridionen aus, um Chromnitrid zu bilden. Als ein Ergebnis wird auf der Oberfläche des Substrates eine Schicht aus Chromnitrid gebildet. Obwohl die Erfindung nachfolgend unter Verwendung des Ionenplattierungsverfahrens als ein Beispiel beschrieben wird, ist die Erfindung nicht auf die Verwendung des

Ionenplattierungsverfahrens beschränkt.

[0033] Fig. 1 veranschaulicht ein Beispiel einer in der vorliegenden Erfindung verwendeten Ionenplattierungsvorrichtung. Die Vorrichtung schließt ein Vakuumgefäß 24 mit einem Einlaß 22 für Stickstoffgas und einem Auslaß 23 ein. Innerhalb des Vakuumgefäßes 24 sind ein mit der Kathode einer Lichtbogen-Stromversorgung 25 verbundenes erstes Target 26 und ein mit der Kathode einer Lichtbogen-Stromversorgung 27 verbundenes zweites Target 28 platziert. Es wurde

metallisches Chrom auf das erste und zweite Target gesetzt, welche so angeordnet sind, daß sie einen unterschiedlichen Abstand von einem zu behandelnden Werkstück 31 besitzen. In das Vakuumgefäß 24 wird ebenfalls ein mit einer Vorspannungsversorgung 29 verbundener Rotationstisch 30 platziert. Das Werkstück 31 wird auf dem Rotationstisch 30 platziert.

[0034] Es wird nun ein Verfahren zur Ausbildung der Schicht der vorliegenden Erfindung auf dem Werkstück 31 unter Verwendung dieser Ionenplattierungsvorrichtung beschrieben.

[0035] Als erstes wird das Werkstück 31 gereinigt, um an dessen Oberfläche anhaftende Verunreinigung zu entfernen. man läßt das Werkstück ausreichend trocknen und gibt es dann in das Vakuumgefäß 24 der Ionenplattierungsvorrichtung. Das Gefäß 24 wird dann über den Auslaß 23 evakuiert. Nachdem das Gefäß soweit evakuiert wurde, daß der Druck innerhalb des Gefäßes einen Wert von $1,3 \times 10^{-3}$ – 5×10^{-3} Pa erreicht, wird das Gefäß mittels einer in der Ionenplattierungsvorrichtung enthaltenen Heizung erhitzt, wodurch das Substrat dazu gebracht wird, sein inhärentes Gas abzugeben. Es wird eine Heiztemperatur von 300–500°C bevorzugt.

[0036] In dem Moment, indem der Druck innerhalb des Gefäßes unterhalb von 4×10^{-3} Pa fällt, werden die Chromtargets als Kathoden verwendet und es wird an deren Oberfläche eine Bogenentladung erzeugt, um eine Emission von Chrom zu erzeugen. Zu diesem Zeitpunkt wird eine Vorspannung an dem Werkstück 31 angelegt, so daß die von den Kathoden emittierten Metallionen die Substratoberfläche mit einer hohen Energie bombardieren. Diese Verfahren wird "Bombardierungsreinigen" genannt, wobei Oxide von der Substratoberfläche entfernt werden und die Oberfläche einer Aktivierungsbehandlung unterzogen wird. Die zu diesem Zeitpunkt angelegte Vorspannung beträgt vorzugsweise –700–900 V.

[0037] Anschließend wird die Vorspannung erniedrigt, und es werden Chromionen auf der Substratoberfläche abgeschieden, wobei während dieser Zeit Stickstoffgas in das Gefäß eingeleitet und zur Ionisation von Stickstoff durch das Plasma geleitet wird. Zu diesem Zeitpunkt wird der Partialdruck von Stickstoff auf $1,3 \times 10^{-1}$ – $13,3$ Pa eingestellt, und es wird eine Vorspannung von 0–100 V angelegt, um auf der Oberfläche des Substrates eine Ionenplattierungsschicht auszubilden.

[0038] Wenn die Schicht ausgebildet wird, kollidieren die verdampften Chromteilchen des ersten Targets 26 mit den Stickstoffmolekülen des Reaktionsgases mit einer relativ geringen Wahrscheinlichkeit, da das Target 26 einen kurzen Abstand von dem Werkstück 31 besitzt. Aus demselben Grund haben die Stickstoffmoleküle eine kurze Durchgangszeit durch das Plasma. Als Folge davon tritt kaum eine Ionisierung auf, und das Metall kann durch geeignete Auswahl des Gaspartialdruckes und des vorhergenannten Abstandes, auf dem Werkstück 31 abgeschieden werden. Da der Abstand zwischen dem zweiten Target 28 und dem Werkstück 31 größer ist als der zwischen dem ersten Target 26 und dem Werkstück 31, sind die verdampften Chromteilchen des zweiten Targets 28 in der Lage eine Abscheidung von Cr_2N , eine Abscheidung einer Schicht, welcher eine Mischung aus Cr_2N und CrN darstellt, oder eine Abscheidung aus CrN auszubilden, abhängig von der Wahl des Partialdruckes des Gases und des Abstandes vom Werkstück 31. Mit anderen Worten, durch geeignete Wahl des Partialdruckes des Gases, des Platzierens des ersten Targets 26 in einem solchen Abstand, daß metallisches Chrom abgeschieden wird, und das Platzieren des zweiten Targets in einem solchen Abstand, daß Chromnitrid abgeschieden wird, ist es möglich, eine Schicht mit einer Mischzusammensetzung, bestehend aus metallischem Chrom und Chromnitrid, auszubilden.

[0039] Ferner ist es durch geeignetes Einstellen der Werte der durch die einzelnen Targets laufenden Lichtbogenströme und der Abstände zwischen den Targets und dem Werkstück möglich, das Verhältnis des Verbundstoffes aus der metallischen Chromstruktur und Chromnitridstruktur zu verändern und die Größe und das Flächenverhältnis der verteilten metallischen Chromstruktur zu steuern.

[0040] Die Vorgänge und Auswirkungen der Erfindung werden nun unter Bezug auf eine spezifische Ausführungsform beschrieben.

[0041] Durch das oben beschriebene Verfahren werden auf der Oberfläche eines Probenkörpers aus SUS 440 (mit Chrom legierter martensitischer Edelstahl) verschiedene Verbundschichten aus Chromnitrid mit einer verteilten metallischen Chromstruktur ausgebildet.

[0042] Der Abstand zwischen dem ersten Target und dem Werkstück wurde auf ungefähr 50 mm eingestellt, da die Ergebnisse der vorangegangenen Experimente bestätigten, daß bei diesem Abstand metallisches Chrom abgeschieden wird. Es wurde ebenfalls verifiziert, daß die Größe der metallischen Chromstruktur proportional zum Lichtbogenstrom ist. Das Flächenverhältnis der metallischen Chromstruktur kann angepaßt werden, indem das Verhältnis zwischen den beiden Lichtbogenstromwerten eingestellt wird.

[0043] Ferner wurde der Abstand zwischen dem zweiten Target und dem Werkstück auf ungefähr 200 mm eingestellt. Die Zusammensetzung variiert abhängig vom Partialdruck des Stickstoffs. Insbesondere Cr_2N , die Schicht aus der Cr_2N + CrN -Mischung und CrN ändern sich, wenn der Partialdruck des Stickstoffs ansteigt.

[0044] Die Zusammensetzung einer jeden Schicht wurde mittels Röntgenbeugung gemessen, die Größe und das Flächenverhältnis der metallischen Chromstruktur wurden mittels EPMA (Electron Probe Microanalysis (Elektronenstrahlmikroanalyse)) gemessen, und die Härte der Schicht wurde mittels eines Mikro-Vickers-Härteprüfgerätes gemessen. Tabelle 1 veranschaulicht die Bedingungen unter welchen die Proben gemäß der Erfindung hergestellt wurden, ebenso wie die Meßergebnisse.

Tabelle 1

Beschichtungsbedingung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Abstand zwischen erstem Target und Werkstück / mm	50	50	50	50	50	50
Erstes Target Lichtbogenstrom / A	100	100	100	90	140	140
Abstand zwischen zweitem Target und Werkstück / mm	200	200	200	200	200	200
Zweites Target Lichtbogenstrom / A	200	200	200	200	200	150
Stickstoffpartialdruck / Pa	0,5	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0
Beschichtungszeit / min	120	120	120	120	120	120
Zusammensetzung	Cr, Cr ₂ N	Cr, Cr ₂ N, CrN	Cr, CrN	Cr, CrN	Cr, CrN	Cr, CrN
Härte	1400~1900	1400~1900	1400~1900	1400~1900	1400~1900	1200~1700
Schichtdicke / μ m	3,0	2,9	2,7	2,6	2,8	2,7
Mittlerer Durchmesser der metallischen Chromstruktur / μ m	1,0	1,1	1,1	0,5	2,1	2,3
Flächenverhältnis der metallischen Chromstruktur / %	7,1	6,8	5,9	2,8	7,4	8,6

[0045] Um Vergleichsbeispiele zu erhalten, wurden nach dem Stand der Technik gut bekannte Chromnitridschichten hergestellt und deren Eigenschaften auf die oben beschriebene Weise gemessen (Vergleichsbeispiele 1-3). Es wurden ebenfalls Vergleichsbeispiele gemessen, in welchen eine metallische Chromzusammensetzung in der Chromnitridschicht verteilt ist, in welchen jedoch die Größe und das Flächenverhältnis der metallischen Chromzusammensetzung unpassend waren (Vergleichsbeispiele 4-6). Tabelle 2 veranschaulicht die Bedingungen, unter denen diese Kontrollproben hergestellt wurden, ebenso wie die Meßergebnisse.

Tabelle 2

Beschichtungsbedingung	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6
Abstand zwischen erstem Target und Werkstück / mm	200	200	200	50	50	50
Erstes Target Lichtbogen- strom / A	200	200	200	70	90	200
Abstand zwischen zweitem Target und Werkstück / mm	200	200	200	200	200	200
Zweites Target Lichtbogen- strom / A	200	200	200	220	300	100
Stickstoffpartialdruck / Pa	0,5	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0
Beschlichtungszeit / min	90	90	90	120	120	120
Zusammensetzung	Cr ₂ N	Cr ₂ N/CrN	CrN	Cr/CrN	Cr/CrN	Cr/CrN
Härte	1700~2000	1700~2000	1700~2000	1500~1900	1500~1900	1100~1600
Schichtdicke / μ m	28	26	25	26	35	29
Mittlerer Durchmesser der metallischen Chrom- struktur / μ m				0,1	0,5	5,7
Flächenverhältnis der metallischen Chrom- struktur / %				0,5	0,7	21,4

Beständigkeit gegenüber Festfressen

[0046] Die Beständigkeit des Materials der vorliegenden Erfindung gegenüber Festfressen wurde bestimmt.

[0047] Es wurde ein Probenkörper 5 hergestellt, welcher aus SKD 61, JIS ((Chrom-Molybdän-Vanadium-Stahl) entsprechend ASTM, H-13, US-Standard) besteht. Wie in den Fig. 2 und 3 aufgeführt, wurde der Probenkörper 5 mit drei nadelförmigen Vorsprüngen 10 zur Verfügung gestellt, jede mit einer Länge von 5 mm, einer Breite von 5 mm und einer Höhe von 5 mm, gleich weit voneinander auf demselben Kreis angeordnet. Unter Verwendung dieses Probenkörpers wurden Versuchsproben hergestellt, indem auf der quadratischen 5 mm Endfläche eines jeden Vorsprunges 10 die Schicht der Erfindung mit einer Dicke von 20~30 μ m ausgebildet wurde. Unter Verwendung eines Ultraschall-Abnutzungsprüfgerätes wurde eine Beständigkeitsprüfung gegen Festfressen durchgeführt. Die Untersuchung wurde auf den Schichten dieser Ausführungsform und auf den Schichten der durch das oben beschriebene Verfahren gebildeten Vergleichsbeispiele durchgeführt.

[0048] Es wurde ferner ein gleicher Test unter Verwendung einer Versuchsprobe durchgeführt, welche durch Ausbilden einer Verchromungsschicht (Vergleichsbeispiel 7) mit einer Dicke von 100 μ m auf der quadratischen 5 mm Endfläche des Probenkörpers erhalten wurde.

[0049] Der Aufbau des Ultraschall-Abnutzungsprüfgerätes und die bei der Untersuchung verwendeten Prüfbedingungen waren wie folgt:

Die Testvorrichtung ist schematisch in Fig. 2 und Fig. 3 veranschaulicht, welche eine Schnittansicht entlang der Linie A-A von Fig. 2 darstellt. Eine polierte Scheibe 2 (das zugehörige Teil wird in Reibungskontakt mit den Versuchsproben gebracht) mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Dicke von 10 mm wird abnehmbar auf einer Ständerhalterung 1 befestigt. Von der dem Probenkörper 5 gegenüberliegenden Seite wird durch eine Schmiermittelleitung 3 Schmieröl in die Mitte der Scheibe 2 geleitet. Die Anordnung ist derart, daß mittels einer nicht aufgeführten hydraulischen Vorrichtung bei einem vorherbestimmten Druck von der rechten Seite eine Druckkraft P auf die Ständerhalterung 1 angewendet wird. Ein der Scheibe 2 gegenüberliegender Rotor 4 wird mittels einer nicht aufgeführten Antriebseinheit mit einer vorherbestimmten Geschwindigkeit rotiert. Der Probenkörper 5 ist auf eine solche Weise am Rotor 4 befestigt, daß die quadratischen 5 mm Endflächen der Vorsprünge 10, auf welchen die Oberflächenbehandlungsschichten ausgebildet wurden, freiliegen, um gegen die Scheibe 2 als Gleitoberflächen zu gleiten.

[0050] Die vorherbestimmte Druckkraft P wird auf die Ständerhalterung 1 angewendet, so daß die Scheibe 2 und die nadelförmigen Vorsprünge 10 auf dem Prüfkörper 5 mit einem vorherbestimmten Oberflächendruck in Kontakt gebracht werden, und während die Gleitoberflächen mit Öl geschmiert wurden, welches mit einer vorherbestimmten Schmiermittellrate über die Schmiermittelleitung 3 zugeführt wurde, wurde der Rotor 4 rotiert. Der auf die Ständerhalterung 1 ausgeübte Druck wird in festen Zeitintervallen stufenweise erhöht, und ein an der Ständerhalterung 1 entstandenes Drehmoment T , welches von der Reibung zwischen dem Prüfkörper 5 und der Scheibe 2 durch Rotieren des Rotors 4 herrührt, wird über eine Edelstahlfaser 6 auf eine Belastungsmeßzelle 7 ausgeübt. Jede Änderung des Drehmomentes T wird mittels eines dynamischen Dehnungsmeßfühlers 8 gemessen und mittels eines Aufzeichnungsgerätes 9 aufgezeichnet. Eine plötzliche Zunahme des Drehmomentes T wird als Anzeichen ausgelagt, daß ein Festfressen stattfindet, und die Annehmbarkeit der Festfreibecharakteristik wird aufgrund des Kontaktflächendrucks zu einem solchen Zeitpunkt beurteilt. Das für die Scheibe 2 verwendete Material war Eisen, insbesondere FC 250, JIS ((Grauguß mit einer Zugfestigkeit von 250 MPa) ASTM Klasse Nr. 4012, US-Standard). Die Prüfbedingungen waren wie folgt:

Reibungsgeschwindigkeit: 8 m/s

Scheibenmaterial: FC 250 (Grauguß)

Kontaktflächendruck: Nachdem ein Glätten bei einem Oberflächendruck von 1,96 MPa (20 kgf/cm²) durchgeführt wurde, wurde der Druck um Stufen von 0,98 MPa (10 kgf/cm²) bis zum Auftreten des Festfressens erhöht. Jedes Niveau des Oberflächendrucks wurde für 3 Minuten beibehalten.

Schmiermittel: Motoröl #30

Temperatur: 80°C

Zuführtrate: 250 cm³/min

[0051] Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 veranschaulicht.

-Tabelle 3

	Wert, bei dem Festfressen auftritt / MPa (kgf/cm ²)
Beispiel 1	27,7 (283)
Beispiel 2	27,9 (285)
Beispiel 3	28,3 (289)
Beispiel 4	28,4 (290)
Beispiel 5	27,8 (284)
Beispiel 6	27,5 (281)
Vergleichsbeispiel 3	28,4 (290)
Vergleichsbeispiel 6	25,4 (259)
Vergleichsbeispiel 7	24,8 (253)

[0052] Mit der aus FC 250 (Grauguß) hergestellten Scheibe erführen die Artikel der vorliegenden Erfindung ein Festfressen bei Oberflächendrücken von 27,5 bis 28,4 MPa (281 bis 290 kgf/cm²). Dies ist höher als der Wert von 24,8 MPa (253 kgf/cm²) für den verchromten Artikel des Vergleichsbeispiels und ist gleich dem Wert für die Schicht (Vergleichsbeispiel 3), welcher lediglich aus CrN besteht, welches eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Festfressen aufweist. Sogar wenn eine metallische Chromstruktur in der Schicht aus Chromnitrid verteilt ist, sind die Auswirkungen minimal, wenn die metallische Chromstruktur groß ist und ihr Flächenverhältnis groß ist (Vergleichsbeispiel 6).

Verschleißfestigkeit

[0053] Das Material der Erfindung wurde einer Korrosionsabriebprüfung mittels eines Abnutzungsprüfgerätes vom Kaken-Typ unterzogen (Dabei wird ein Probenkörper unter einer vorbestimmten Last mit einer rotierenden Trommel in Kontakt gebracht und es wird der Kontaktfläche während des Tests eine korrosive Flüssigkeit zugeführt. Der Probenkörper ist dabei an einem drehbar gelagerten Arm befestigt, an dessen äußerem Ende zur Einstellung der vorbestimmten Last ein entsprechendes Gewicht angebracht ist). Es wurden Probenkörper aus einem aus SKD-6 (Chrom-Molybdän-Vanadium-Stahl) bestehenden Substratmaterial hergestellt. Jeder Probenkörper hatte eine Länge von 5 mm, eine Breite von 5 mm und eine Höhe von 20 mm, wobei ein Ende zu einer gebogenen Oberfläche mit einem Radius R von 6 mm abgerundet wurde. Diese Enden der Probenkörper wurden mit den Schichten der oben beschriebenen Ausführungsform und mit den Schichten der Vergleichsbeispiele bei einer Dicke von 20–35 µm beschichtet.

[0054] Es wurde ferner eine gleiche Prüfung unter Verwendung einer Versuchsprobe durchgeführt, welche durch Ausbilden einer Verchromungsschicht (Vergleichsbeispiel 7) mit einer Dicke von 100 µm auf dem abgerundeten Ende des oben erwähnten Probenkörpers erhalten wurde.

[0055] Bei der Prüfung wurde das oberflächenbehandelte abgerundete Ende der Versuchsprobe auf eine solche Weise gegen den äußeren Randbereich eines zugehörigen trommelförmigen Teiles gedrückt, daß die gebogene Oberfläche des zugehörigen trommelförmigen Teiles und die gebogene Oberfläche der Versuchsprobe in einen linearen Kontakt gebracht wurden, es wurde eine vorherbestimmte Belastung aufgebracht, und das zugehörige trommelförmige Teil wurde mit einer vorherbestimmten Geschwindigkeit rotiert. Es wurde eine Schmierung durchgeführt, in der eine bestimmte Menge einer wäßrigen Lösung an Schwefelsäure, eingestellt auf einen pH von 2, auf die Kontaktbereiche getropft wurde, wodurch eine saure Atmosphäre erzeugt wurde. Die Prüfungsbedingungen waren wie folgt:

Trommelmateriale: FC 250 (Grauguß)

Reibungsgeschwindigkeit: 0,25 m/s

Reibungszeit: 6 h

Kontaklast: 39,2 N (4 kg)

Atmosphäre: eine wäßrige Lösung an Schwefelsäure, eingestellt auf einen pH von 2, aufgetropft auf die Gleitbereiche mit einer Rate von 1,5 cm³/min.

[0056] Die Meßergebnisse des Ausmaßes an Schichtabrieb sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Ausmaß der spezifischen Abnutzung
Beispiel 1	5,7
Beispiel 2	5,5
Beispiel 3	5,1
Beispiel 4	4,8
Beispiel 5	6,2
Beispiel 6	6,7
Vergleichsbeispiel 3	4,1
Vergleichsbeispiel 6	22,0
Vergleichsbeispiel 7	100

* Relative Werte, wobei das Ausmaß der Abnutzung der Verchromung als 100 genommen wird.

[0057] Die Ergebnisse werden als relative Werte angegeben, wobei das Ausmaß an Abnutzung der Verchromungsschicht als 100 genommen wird.

[0058] Die Artikel gemäß der vorliegenden Erfindung reduzieren das Ausmaß des Abriebs auf 1/20 bis 1/25 des Abriebs von den verchromten Artikeln der Vergleichsbeispiele. Das von den Artikeln der vorliegenden Erfindung an den Tag gelegte Ausmaß an Abrieb ist gleich dem der Schicht (Vergleichsbeispiel 3), welcher lediglich aus CrN besteht, dessen Verschleißfestigkeit hervorragend ist. Sogar wenn eine metallische Chromstruktur in der Schicht aus Chromnitrid verteilt ist, sind die Auswirkungen minimal, wenn die metallische Chromstruktur groß ist und deren Flächenverhältnis groß ist (Vergleichsbeispiel 6).

Haftfestigkeit

[0059] Die Haftfestigkeit von dem mit der Schicht beschichteten Bauteil gemäß der vorliegenden Erfindung wurde mittels eines Wälz-Dauerfestigkeitsprüfgeräts (Walzen-Belastungs-Prüfgerätes (roller pitching tester)), welches einen Schlupf verwendet, bestimmt. Das Substratmaterial des Prüfkörpers war ein Material, welches durch Karburieren von SCM 420, JIS (Chrommolybdänstahl) erhalten wird, und hatte die Form einer Walze mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Länge von 28 mm. Auf die äußere Umfangsfläche solcher Walzen wurden Schichten gemäß der Erfindung und Schichten gemäß den Vergleichsbeispielen in einer Dicke von ungefähr 50 µm aufgebracht. Durch Anpassen der Beschichtungszeit wurden die Dicken der verschiedenen Schichten einheitlich gemacht.

[0060] Der Aufbau des Belastungs-Prüfgerätes (pitching testers) und die in der Untersuchung verwendeten Prüfbedingungen waren wie folgt:

Die Prüfvorrichtung ist schematisch in Fig. 4 veranschaulicht. Die Vorrichtung beinhaltet eine Prüfwalze 11 auf welcher ein Prüfkörper 13 mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Länge von 28 mm befestigt ist, und eine gegenüber der Prüfwalze 11 angeordnete Belastungswalze 12. Sie ist so angeordnet, daß eine Druckkraft mit einem vorherbestimmten Druck angewendet wird. Die Prüfwalze 11 wird mittels einer nicht aufgeführten Antriebseinheit mit einer vorherbestimmten Geschwindigkeit rotiert. Auf der äußeren Umfangsfläche des Probekörpers 13 ist eine Oberflächenbehandlungsschicht ausgebildet. Die Belastungswalze 12 hat einen Durchmesser von 130 mm und eine Länge von 18 mm, und deren äußerer Umfangsbereich ist auf einen Radius von 300 mm abgerundet, so daß die Belastungswalze 12 und der Prüfkörper 13 bei einer mikroskopischen Betrachtung in einem punktuellen Kontakt kommen. Die Anordnung ist derart, daß eine große Druckkraft angewendet wird. Ferner läuft die Belastungswalze 12 der Prüfwalze 11 über Zahnräder (nicht aufgeführt) nach und rotiert unter einem Schlupf relativ zu der Prüfwalze 11. Der Schlupf-Faktor wird durch $(U_{13} - U_{12})/U_{13}$ dargestellt, wobei U_{13} die Umfangsgeschwindigkeit des Prüfkörpers und U_{12} die Umfangsgeschwindigkeit der Belastungswalze bezeichnen. Der Schlupf-Faktor kann nach Belieben festgelegt werden. Durch eine Schmiermittelleitung, welche nicht aufgeführt ist, wird Schmieröl in die Kontaktbereiche der Belastungswalze 12 und des Prüfkörpers 13 eingeleitet.

[0061] Auf dem Prüfkörper 13 wird eine vorherbestimmte Druckkraft angewendet, so daß der Prüfkörper 13 und die Kontaktwalze 12 bei einem vorherbestimmten Oberflächendruck in Kontakt miteinander gebracht werden, die Belastungswalze 12 wird rotiert, während die Kontaktbereiche mit Öl geschmiert werden, welches mit einer vorherbestimmten Schmierrate zugeführt wird, und die Belastungswalze 12 wird mit einem vorherbestimmten Schlupf-Faktor rotiert.

[0062] Die Oberfläche des Prüfkörpers wurde periodisch während der Prüfung sehr sorgfältig beobachtet, und die Annehmbarkeit der Haftfestigkeit wurde aus der Gesamtsumme an Umdrehungen bis zum Auftreten von abplatzendem Ablösen an der Oberfläche des Prüfkörpers beurteilt. Die als das zugehörige Teil dienende Belastungswalze 12 wurde aus FC 250 (Grauguß) hergestellt. Die Prüfungsbedingungen waren wie folgt:

Oberflächendruck (Hertz'sche Belastung): 1568 MPa (160 kgf/mm²)

Umfangsgeschwindigkeit des Prüfkörpers: 82 m/s

Schlupf-Faktor: 20%

Verwendetes Öl: #30 (Grundöl)

Öldurchflußmenge: 1200 cm³/min

Öltemperatur: 80°C

[0063] Die Meßergebnisse sind in Tabelle 5 veranschaulicht.

Tabelle 5

	Anzahl, bei der ein Ablösen auftritt
Beispiel 1	kein Auftreten nach 2×10^7 mal
Beispiel 2	kein Auftreten nach 2×10^7 mal
Beispiel 3	kein Auftreten nach 2×10^7 mal
Beispiel 4	kein Auftreten nach 2×10^7 mal
Beispiel 5	kein Auftreten nach 2×10^7 mal
Beispiel 6	kein Auftreten nach 2×10^7 mal
Vergleichsbeispiel 1	Ablösen nach $3,1 \times 10^6$ mal
Vergleichsbeispiel 2	Ablösen nach $3,2 \times 10^6$ mal
Vergleichsbeispiel 3	Ablösen nach $2,9 \times 10^6$ mal
Vergleichsbeispiel 4	Ablösen nach $4,6 \times 10^6$ mal
Vergleichsbeispiel 5	Ablösen nach $5,6 \times 10^6$ mal

[0064] Die gemäß der Erfindung hergestellten Artikel zeigen eine Haftbeständigkeit, welche weit besser ist als die des harten Chromnitrids der Vergleichsbeispiele. Die Vergleichsbeispiele 4 und 5 zeigen an, daß sogar wenn die metallische Chromstruktur in der Schicht aus Chromnitrid verteilt ist, eine Neigung zum Ablösen auftritt, wenn die Strukturgröße zu gering ist oder das Oberflächenverhältnis zu gering ist.

[0065] Wie oben beschrieben stellt somit die vorliegende Erfindung ein Gleitbauteil zur Verfügung, welches in Bezug auf die Beständigkeit gegenüber Abnutzung und Festfressen hochwertiger ist als die herkömmlichen verwendeten harten

Schichten, und bei welchen ein Abblättern und Ablösen nicht leicht stattfindet, durch Ausbildung einer Verbundschicht mittels des PVD-Verfahrens auf der Oberfläche eines Substrates, wobei die Hauptphasen oder Zusammensetzungen der Schicht CrN und Cr₂N sind und eine verteilte metallische Chromstruktur beinhalten. Die Erfindung stellt ferner ein Verfahren zur Herstellung des Gleitbauteils zur Verfügung.

5 [0066] Das durch die Erfindung zur Verfügung gestellte Gleitbauteil ist gut geeignet für die Verwendung in Gleitteilen, deren Beispiele Maschinenteile wie Kolbenringe und Nockenstößel, und Kompressorenteile wie Gleitschuhscheiben (shoe disks) sind. Das Gleitbauteil findet ebenfalls Verwendung in verschiedenartigen Schneidwerkzeugen.

Patentansprüche

10

1. Gleitbauteil, umfassend
eine Schicht mit einer Zusammensetzung aus metallischem Chrom und Chromnitrid, welches aus CrN oder Cr₂N
und einer Mischung daraus zusammengesetzt ist, und
ein Substrat, welches mit der Schicht beschichtet ist,

15

wobei das metallische Chrom in der Schicht verteilt ist und eine Größe von 0,2 bis 5 µm aufweist, und der Anteil des
metallischen Chroms an der Gesamtfläche 1 bis 20% beträgt.

2. Gleitbauteil gemäß Anspruch 1, wobei eine Primärschicht aus Chrommetall zwischen der Schicht und dem Sub-
strat angeordnet ist.

20

3. Verwendung eines Gleitbauteils gemäß Anspruch 1 oder 2 als Kolbenring.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 4

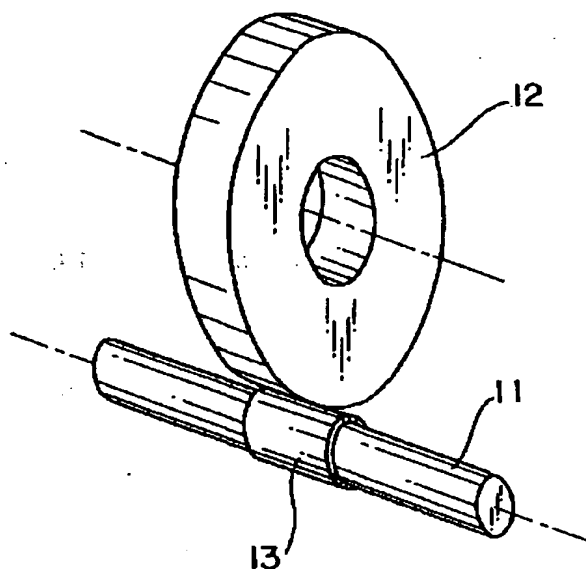


FIG. 1

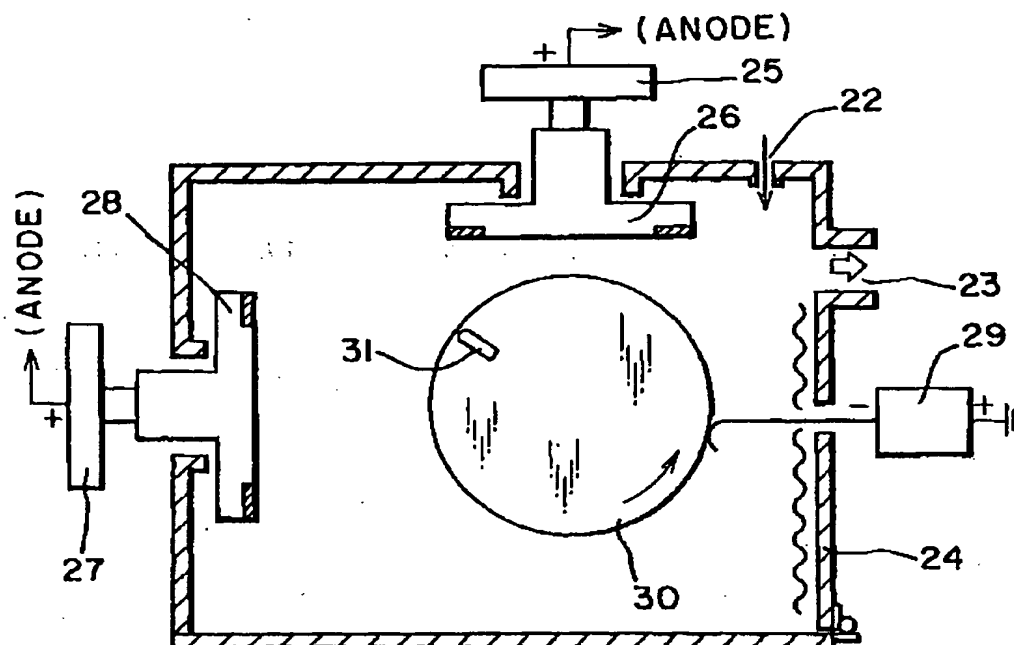


FIG. 2

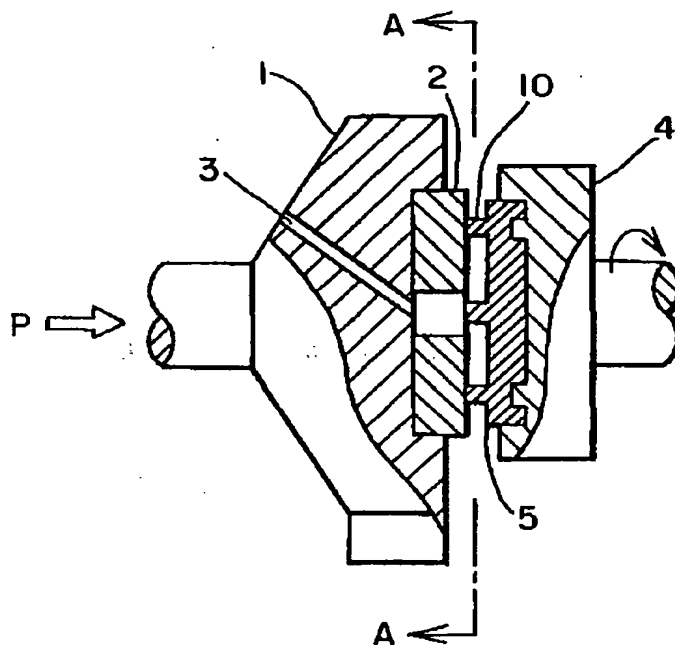


FIG. 3

